

《国外机械工业基本情况》参考资料

工业自动化仪表制造技术

国家仪器仪表工业总局设计研究院 编

(下)

第一机械工业部科学技术情报研究所

一九八二年

内容简介：本资料为《国外机械工业基本情况》的工业自动化仪表制造技术部分，内容较全面地介绍了国外工业仪表制造行业的发展概况，其中包括毛坯制造工艺；仪表零件的机械加工；热处理工艺；仪表表面处理；仪器仪表元件制造技术以及装配调校、包装等，对材料的选用、新工艺方法以及测试技术等也都做了较为详细的论述，可供仪表制造行业的管理干部，技术人员及教学工作者参考。

工业自动化仪表制造技术（下）

国家仪器仪表工业总局设计研究院

（内部资料）

*

第一机械工业部科学技术情报研究所编辑出版

北京印刷二厂印刷

北京市中国书店 上海市科技书店 重庆市新华书店
经 售

*

1982年 三月北京

代号：81—2 定价：2.75 元

出 版 说 明

党中央向全国人民提出了新时期的总任务，全国从上到下一心一意搞四个现代化。机械工业要适应“四化”的要求，必须为国民经济各部门提供现代化的技术装备。为此，需要研究和学习国外机械工业的先进技术和经验。在这种形势下，我们组织有关单位编写一套《国外机械工业基本情况》参考资料。这套参考资料按专业分册出版。本书为工业自动化仪表制造技术部分。共分上、下两册。参加编写单位有仪表总局设计研究院、沈阳仪表工艺研究所、上海工业自动化仪表研究所、重庆工业自动化仪表研究所、西安仪表厂、北京粉末冶金研究所、哈尔滨工业大学、杭州大学、湖南大学、上海自动化仪表二厂、上海仪表电讯局、上海仪表铸锻厂、上海粉末冶金厂、西安仪表精密零件厂、银河仪表厂、四川仪表十二厂、西安仪表机床厂、成都电焊机研究所等。主要编辑和审校人员有陈乐、潘宪曾、翁善臣、陈去夷、项巍、全杰生同志。

第一机械工业部科学技术情报研究所

下 册 目 录

第五篇 仪表表面处理

第一章 仪表另件对防腐装饰表面处理的要求	1
第一节 金属腐饰与表面处理防腐的基本概念.....	1
第二节 仪表另件对防腐装饰表面处理的要求.....	3
第三节 表面处理防腐技术发展的新动向.....	5
第二章 化学及电化学表面加工	6
第一节 装饰性电镀.....	7
第二节 防护性镀层.....	12
第三节 铝氧化工艺.....	15
第四节 塑料电镀.....	17
第五节 铭牌及印刷电路板表面加工工艺.....	19
第六节 其它金属表面镀复工艺.....	20
第三章 油漆材料、涂装工艺及油封技术	22
第一节 概况.....	22
第二节 工业仪表涂料.....	23
第三节 工业仪表的典型涂装方法.....	27
第四节 工业仪表涂装技术管理.....	29
第五节 工业仪表油漆技术.....	30
第四章 表面处理工业中的仪器设备及生产自动化	32
第一节 防腐装饰表面处理工业中的仪器.....	32
第二节 表面处理用设备.....	34
第三节 表面处理的机械化和自动化.....	36
附 录 仪表造型设计中的几个问题	38
第一节 色彩.....	38
第二节 商标装璜设计中的数字和标志问题.....	40
第三节 用于作业空间的人体尺度计算.....	41
第四节 仪表设计的人体工程学标准.....	42

第六篇 仪器仪表元件制造技术

第一章 国外仪表元件制造技术综述	44
第一节 概述.....	44
第二节 仪表元件制造技术的特点和分类.....	45
第三节 仪表元件制造技术发展趋势.....	47
第二章 国外集成电路制造技术	48
第一节 概述.....	48

第二节	材料与制造工艺	54
第三节	集成电路生产设备	71
第四节	质量控制及测试	76
第五节	生产过程的工艺卫生	77
第三章	国外半导体传感元(器)件制造技术	81
第一节	概述	81
第二节	半导体应变传感元(器)件制造技术	83
第三节	霍尔元件制造技术	89
第四节	光电元(器)件制造技术	92
第五节	气敏、湿敏元(器)件制造技术	98
第六节	半导体热敏电阻器制造技术	103
第四章	国外弹性元件制造技术	110
第一节	概述	110
第二节	材料与制造工艺	114
第三节	弹性元件典型生产厂家介绍	120
第五章	国外光学元件制造技术	123
第一节	光学零件及精密光学另件	124
第二节	光学薄膜元件	140
第六章	国外仪表支承元件制造技术	150
第一节	轴尖制造技术	150
第二节	宝石轴承制造技术	154
第三节	仪表游丝张丝制造工艺	162
第七章	国外微电机制造技术	165
第一节	概述	165
第二节	微电机制造工艺	169
第三节	新型磁性材料在微电机中的应用	178
第四节	微电机的质量检验与测试	181
第五节	微电机的生产组织与管理	186
第八章	国外荧光数码管制造技术	187
第一节	概述	187
第二节	荧光数码管的构造及材料	190
第三节	制造工艺与检验	193

第七篇 装配调校及包装

第一章	概述	197
第一节	装配调校及包装工艺过程的重要性	197
第二节	国外工业自动化仪表工业情况	197
第三节	装配调校过程的发展趋势	198
第二章	装配	199

第一节	国外先进装配的概况·····	199
第二节	装配车间的要求·····	199
第三节	对进入装配线上的零件元器件的要求·····	201
第四节	提高装配工作效率的新型工具、新型另件·····	202
第五节	新工艺及其设备·····	203
第三章	工业仪表的调整检定·····	207
第一节	温度仪表的检定·····	207
第二节	压力仪表的检定·····	219
第三节	流量仪表的校验工艺·····	234
第四节	显示调节仪表调整校检·····	260
第五节	环境试验方法和设备·····	263
第四章	包装·····	265
第一节	概述·····	265
第二节	包装材料·····	265
第三节	包装容器·····	269
第四节	单位包装与托盘作业·····	274
第五节	包装机械和搬运设备·····	275
第六节	集装箱·····	277
第七节	发展动向·····	278

第五篇 仪表表面处理

第一章 仪表零件对防腐装饰表面处理的要求

第一节 金属腐蚀与表面处理防腐的基本概念

一、腐蚀对仪表的危害性

工业自动化仪表（以后简称工业仪表）由于腐蚀所造成的损坏和危害是相当惊人的。首先是由于腐蚀损坏而缩短工业仪表的寿命。如一个普通的压力表在五氯化锑介质中使用，寿命不到一个星期，有些化工生产用的控制阀，寿命甚至短至十几分钟。被工人称为“香烟阀”。工业仪表的零件，一般有很高的尺寸精度要求，稍有破损，便不能达到预定的要求，仪表就会失灵，必须更换。而仪表的造价要比金属原材料的价格贵上百倍千倍。那么由于频繁更换仪表所造成的经济损失之大就可想而知了。

腐蚀是工业仪表损坏的主要原因之一。据日本工业计测传感器专门技术委员会1971年发表的调查报告中指出，在腐蚀性环境中使用的工业仪表，由于腐蚀而造成的损坏占仪表损坏总数的36%。由于磨损所造成的损坏占9%。而磨损往往是与腐蚀互相促进的。因此，也可以说由于磨损和腐蚀所造成的工业仪表损坏占半数左右。即使是在弱腐蚀性环境下使用（如在常温水和高温纯水中使用），腐蚀和磨损所造成的仪表损坏仍占24%。

由于工业仪表腐蚀损坏所引起的重大事故也是常有的。据日本“计装”杂志报导：1972—1973年间，日本化工和石油加工场所发生的数起严重事故中，有三分之一是由于仪表的损坏所造成。如1972年12月4日冈山县一家化工厂，由于丙烯腈反应罐的pH计失灵而发生爆炸事故，造成三人受伤；1973年3月30日大阪某石油加工厂的重油脱流装置由于单向阀损坏漏油而引起大火等等。没有统计的中小事故恐怕就数不清了。

除此之外，工业仪表上的铭牌由于腐蚀而字迹不清，在使用和更换时都会造成麻烦。即使有一些工业仪表其元件尚可使用，但是表壳与指针由于腐蚀失去光泽或变色，失去原有的美观。一台仪表出现这样的问题也许不成问题，而在现代化工厂里，仪表成千上百，这种变色和失泽是人类工程学和预防医学上所不允许的。也就是说，一台好的仪表，不仅要经久耐用，而且还要造型美观大方。色泽鲜明。

工业仪表应用的范围涉及到国民经济各部门。尤其以化学工业和石油加工工业部门为最多。据统计，在美国工业仪表安装用量中，化学工业占15%，石油加工业占12%，其它各工业部门分别占2—3.5%。又如美国福克斯勃罗公司生产的工业仪表用户中，化学工业占30%，石油及天然气工业占20%，即石油化工方面占其产品用量的一半。因此在工业仪表制造业中，化工防腐问题是十分突出的。同时，工业仪表的非元件部件（如表壳、传动机构、指示器等等）大多数又是处在被污染的大气中使用的。所以，对于工业仪表来讲，防止大气腐蚀更是一个普遍的问题。

自1910年人工合成树脂成功以来，使涂料品种巨增，现在在日本90%的涂料是人工合成的涂料、十九世纪五十年代电机的发明使得电镀技术进入防腐装饰的行列。二十世纪，高真空、高温、高压和高电压技术的成功为防腐技术开辟了道路。而现代的防腐技术可以使金属腐蚀的经济损失大大减少。据英国工业部腐蚀委员会1970年的报告中指出，若能很好地应用现代防腐技术，英国可以减少腐蚀损失3.1亿英镑。美国可以减少腐蚀损失50亿美元。遗憾的是，即使是英、美如此工业发达的国家，在七十年代以前，工业界对腐蚀科学研究并不重视。自从霍尔（Hoar）报告公布后，引起了工业界的强烈反响，1972年在英国就成立了全国腐蚀与防腐研究中心。一些国际性的学术组织如国际电工协会和国际标准组织也分别建立腐蚀与防腐专业组。

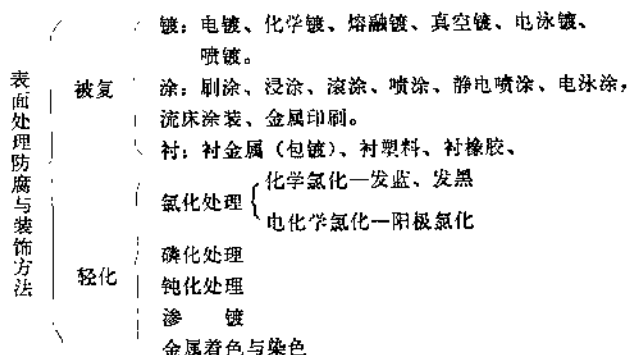
总的来说，现代防腐技术主要有三方面，①耐蚀材料的研制和选择，②合理的防腐结构设计，③表面处理防腐。而后者是最广泛使用的一种。

二、表面处理防腐与装饰的基本内容

表面处理就是通过化学的、电化学的或机械的方法，在工件表面上造成一种具有防腐性能，装饰性能或特殊性能的表面膜层或表面膜。

根据表面膜的性质可以分为金属保护层和非金属保护层两大类：其中非金属保护层又分为有机涂层和无机涂层两种。

根据表面膜生成的方法又可以分为被复和轻化两大类：



镀金属是一类常用的金属防腐与装饰的表面处理技术。其中以电镀为主。几乎所有的金属都可以电镀。作装饰用的电镀，其镀层通常为10~50微米。铬为0.005~0.02微米。在钢、铸铁、铜合金和锌合金基体上镀铜—镍—铬或镍—铬镀层即可作为装饰用，也可作防腐用。钢铁上镀锌、镉、锡可作防腐用。工业用镀层主要是利用镀层的物理化学特性，如导电性、耐磨性、润滑性、耐热性等等。

今天，非导体上也可以镀上金属或金属化合物作为装饰和特殊功用。如在塑料上电镀已经相当普遍。除了化学镀，电镀方法外，塑料上还可以采用真空喷镀金属法获得装饰性。日本的中国涂料公司滋贺工厂现已生产一种玻璃增强剂和透明导电膜生成剂涂镀在玻璃表面，可以提高玻璃表面的润滑性和形成导电性外，还可以显示美丽的萤光，它们都是以二氯二甲基锡为主要成分的涂料。

熔融镀可以获得比较厚的镀层，因此在耐蚀、耐高温和耐氯化方面的性能比电镀层好。不过这种方法只适用于低熔点的金属和合金。如锌、锡、铝和铅等。其中以热熔镀铝的性能

最佳，它具有保持美观，耐蚀，耐硫化物腐蚀和耐热等优点。热镀锡是用量最大的一种，在英国镀锡每年9000吨，占金属镀层的首位，而且主要是热镀。

喷镀的金属镀层结合力比其它镀法的镀层都好。因此，它的耐蚀性能、机械性能都是优良的。例如在钢铁上喷镀铁—铝合金，具有良好的耐高温氯化性能。喷镀层还具有耐磨蚀面，可用作防止飞机零件的振动腐蚀。

涂装是另一类常用的表面处理技术。它与镀一样都是在金属表面上复一层保护层，不过它的保护层物质多半是属于非金属材料。

不同的涂料有不同的作用。如油性漆和含锌粉、铝粉的树脂漆通常只能作为防腐性使用；醇酸树脂漆、聚氯乙烯树脂漆可作为一般的防腐与装饰用；氨基树脂漆、氨基电泳漆、聚氯乙烯树脂漆、丙烯酸树脂磁漆和紫外线固化丙烯酸树脂涂料则是很好的装饰性用涂料。重防锈用涂料有环氧树脂、煤焦油沥青环氧树脂和聚氨酯树脂涂料。其中环氧树脂磁漆可作为耐强酸和耐沸水涂层使用，聚氨酯树脂为耐酸耐碱腐蚀，氯化橡胶漆为耐海水耐油腐蚀，有机硅树脂漆则有耐热性，可在300~500℃的高温下使用。环氧富锌漆和氯化橡胶漆的漆膜有耐磨和耐冲击性能。聚氨酯树脂涂料经过合适的调制可获得硬度大、富于弹性和伸缩性的涂层。

钝化膜是指金属在化学或电化学作用下，表面上生成的金属氧化物或其它金属化合物薄膜。这种表面膜具有耐蚀性或装饰性，或两者兼有之。

镀、涂和钝化膜技术通常是为了使工件长期防护的目的。所以这种防腐又称为永久性防腐。但是，在仪表生产过程中，工序间也需要防腐。零件在车制或研磨过程中，不采取防腐措施，那么工件就会很快生锈。仪表及其零件在储存或运输（特别是通过海运的）过程中也需要考虑防腐，或称为防腐包装。它与工序间防腐一样都是临时性的防腐。这一类防腐主要采用添加缓蚀剂的水、油与渗透了缓蚀剂的纸和布。

第二节 仪表零件对防腐装饰表面处理的要求

一、表面处理防腐与装饰方法的选择

至今，表面处理防腐与装饰的方法成千上百种。如何选择使用这些方法，是一个十分重要的课题。一般说来，表面处理防腐与装饰方法的选择原则有以下几方面。

（一）从零件使用的环境和条件方面考虑：由于工业仪表的元件尺寸精度要求很高，当元件的年腐蚀不允许大于0.1毫米时，可以考虑采用贵金属镀层。如镀银耐碱性，镀金和白金耐酸和碱腐蚀。当元件处在高温中使用时，可考虑采用镀镍、铬、或渗铬或喷铝以防止高温氧化。如零件处在磨损状态，可考虑采用镀硬铬、钨及其合金和锡。当两种不同金属材料接触时，应当考虑防止电偶腐蚀发生。在海洋性大气或海水中使用的零件可以采用镀锡防腐，而在工业性大气中则应采用镀锌防腐。在仪表中元件或运动的零件通常采用镀金属，而表壳和非运动零件则常用涂装法。

（二）从制造零件所用的材料方面考虑：工业仪表是广泛使用各种工程材料的一个机械工业部门。因此几乎所有的表面处理技术在仪表制造工业中都会遇到。按材施工在仪表表面防腐装饰处理中是十分重要的原则。譬如在涂装方面，不同的基体用不同的涂料，红丹底漆只适用于钢铁基体，而轻金属基体则应采用铅酸钙防腐底漆。适用于轻金属的涂料远比钢铁用涂料种类少。目前只有聚氯乙烯树脂涂料、乙烯树脂涂料、聚乙烯醇、丁醛树脂、铬酸锌和

磷酸组成的磷化底漆，丙烯酸树脂漆、紫外线固化的丙烯酸树脂涂料、紫外线固化聚酯涂料、烘干型聚氨酯树脂涂料、氯化橡胶磁漆和丙烯酸树脂电泳涂料等用作轻金属涂料。

塑料上的涂装目前只有聚氨酯树脂涂料、紫外线固化丙烯酸树脂涂料和紫外线固化聚酯涂料适用。

在镀金属方面，有些金属如铝不能从水溶液中镀出，虽然从有机溶剂中可以镀出，但镀层很薄，因此需要铝镀层防护时，应当采用热熔浸镀。对于一些形状复杂的零件，电镀难以获得均匀镀层，此时也需要采用浸镀或渗镀法。

(三) 从特殊功能方面考虑：今日之表面处理已不仅仅局限于防腐与装饰的目的了。现代化工业的发展，对于表面处理提出了新的要求。例如电子元件要求表面具有磁，可以镀上铁镍合金或锡镍合金；太阳灶的吸热面可以镀黑镍或黑铬来满足要求。为此，目前国外已形成一门专用技术，称为“功能电镀”，也就是为获得特殊性能镀层的电镀技术。这些特性包括：导电性、绝缘性、反光性、吸光性，导热性、磁性、弹性、硬度等等。其实，除了电镀以外的表面处理技术，都可以获得特殊性能的表面膜。例如国外已有吸收电波、吸音和杀菌涂装技术。值得注意的是，特殊功用镀层也与腐蚀相关。例如波导管内的镀银的变色问题就是一个腐蚀问题，所以在考虑功能镀层时应当选用有防腐性的表面处理法。如渗铬和渗氮可以看作是提高机械性能的一种表面处理法。同时它们也都提高了耐蚀性，这样的功能镀层才是理想的。

(四) 表面处理方法的选择还应当从经济价值、公害的轻重、资源和能源的消耗等方面加以考虑。

资源问题最突出的一点是镍矿资源的贫乏。为此代镍、节镍的研究很受重视。在公害方面，无氰电镀、低铬电镀、粉末涂装法都以低公害或无公害而受欢迎。

二、仪表制造中常用的表面防腐装饰处理

在国外已经在各个工业部门建立起专门的表面处理工艺。例如在日本，专用涂装有：汽车涂装、建筑涂装、舰舱涂装、工业涂装、机电产品涂装和小物类涂装等等。虽然仍没有专用的仪表涂装，但仪表涂装已发现归于机电产品涂装和小物类涂装之列。

仪表零件通常是细小之物件，因此在电镀时，往往采用滚镀法。同时在预处理时也采用滚磨抛光或振动抛光法。清洗时采用溶剂气相清洗法或超声波清洗法更为适宜。后处理则宜于采用离心干燥法或热水烫干法。

在日本，对于小物类涂装有如下要求：

(一) 涂料的选择：一般小物类涂装希望一次涂成，要求快速干燥和低温固化，涂料对于基体金属或镀层的表面应无副作用。涂料应有良好的色调、光泽和平滑。涂膜的附着力要好，能耐油、耐化学药品、防腐和防水等。

(二) 前处理：金属表面的涂油、除锈和轻化膜处理的好坏对于小物类的涂装效果影响很大。小物类的前处理一般采用多角滚桶滚光或振动器抛光。亦可用气相法、液相——气相法、多重液相法、喷射法或超声波法清洗。

(三) 涂装法：小物类的涂装一般可用浸涂、喷涂和流床涂法。现代采用静电粉末喷涂或静电流床涂法的效果最好。

(四) 干燥：小物类涂装的干燥有自然干燥、强制干燥、烘炉干燥和离心干燥等方法。强制干燥是指红外线干燥、紫外线干燥、电子线束干燥和超声波干燥等。

第三节 表面处理防腐技术发展的新动向

在国外,表面处理技术发展的动向总的趋势集中在节约资源、节约能源、强化生产及其提高生产效率;减少公害、省力化和标准化等。

一、在节省资源方面

在表面处理工业中,金属材料的流失量是相当惊人的,在美国,每日由电镀厂流失的铬和镍总共为350吨;在西德,电镀厂每年流失的铜达8580吨、镍6580吨、铬1458吨、镉216吨。目前电子工业需要镀金、镀银,电镀废液中的金、银的流失也增加,因此回收贵金属已成为重点课题。日前在美国和日本采用强碱性阴离子树脂吸附金,由于树脂难以再生,所以采用燃烧树脂的方法来回收金。银的回收法一般采用锌、铁置换法。

在日本已经生产可以回收涂料的涂装设备。它不仅节约资源,也可以减轻公害。水性涂料的广泛使用也是节省有机溶剂的一个最新方法。

二、节约能源

节约能源的表面处理工艺的研究在国外很受重视,目前取得成效的主要有以下几方面:

(一)低温清洗方面有低沸点有机溶剂气相除油法、超声波清洗法和声 waves 清洗法代替了高温碱液除油法;(二)在涂装方面,低温烘干漆(主要是氨基树脂型)可在60—90°C内烘干,代替了惯用的高温烘干漆(175°C);(三)在电镀方面出现了密闭式的电镀自动机。

三、强化生产

提高生产效率:在涂装方面主要是出现了一些快速涂装技术和新的涂料。在日本最新使用的阴极电泳涂装法具有如下的优点:由于涂层附着力好,又比较厚,所以可以减少涂层层数。特别是这种涂装法可在未经表面处理或表面处理不良,以及脱脂不净的钢板上获得抗腐蚀性优越的涂膜。

新的涂料也有利于强化生产和提高涂装效率。如电子束固化涂料(不饱和聚酯树脂类型的涂料)涂膜几秒钟即可固化。大大节省固化时间。在日本,由丙烯酸树脂与聚氨酯或环氧树脂所制成的所谓“湿法粉末涂料”可用普通的涂装施工法一次涂成厚膜。日本关西公司生产的商号为 Napco Epoxycote HS 的涂料(超厚层环氧树脂涂料)一次涂膜厚150微米。还有一些可以充当面漆的超厚层漆,一次涂膜的厚度就达750~1500微米。这种涂料是属于胶粘涂料体系,它是由高度抗化学腐蚀的合成树脂(双酚 A 制的不饱和聚酯树脂,聚酰胺固化的液态环氧树脂)为基础,加入占重量比35%的玻璃纤维作增强剂制成的。

在涂装的预处理方面,新的快速生成轻化膜的技术是电泳沉积法。以铝的电泳沉积为例,用10%的铝粉和20%的甲烷水溶液加入少量的硝酸铝、氧化镍或硝酸镍作为电解质,在极间距为25毫米时工作电极(被镀的钢铁零件)电压为200伏,电流为0.1—0.8安/分米²,只需5—25秒就可以获得10~40微米的厚膜。

在电镀方面,也不断涌现快速的电镀技术,如光亮酸性硫酸盐镀铜,可以获得光亮的镀层,它可以减少镀前基体的抛光工作,并基本上取消了镀后的抛光。使 Cu—Ni—Cr 电镀可能实现连续化生产。

此外,硫酸盐镀锌和低浓度镀铬亦属于快速电镀,并且低公害,所以也为人们所关注。

四、减少公害

表面处理工业是机械工业中公害问题最严重的一个部门。在日本关于这方面的公害有关法规就有二十一种。美国、加拿大、西德和日本的表面处理工厂都有共同的特点，就是以中小型工厂为多，一家电镀厂甚至3—5人。如此小厂，独家一厂进行废水处理、废气处理和废物处理是比较困难的。目前在日本有倾向于几家小厂合作进行公害处理的方法。但是，他们主要是设法使用低公害或无公害的生产工艺。

在电镀方面，无氰电镀是低公害的电镀技术。无氰镀锌、铜、银的工艺已基本成熟。在无氰镀锌中，硫酸盐镀锌比铵盐镀锌的公害还要小。三价铬镀铬比现有的六价铬镀铬具有工艺污染小、毒性低、废水易处理的优点。

在涂装方面：水溶性涂料、粉末涂料和非水分散涂料（丙烯酸树脂分散在溶剂中的涂料）这些涂料被认为是无公害涂料。在涂料方法上，静电粉末喷涂公害也很低。此外，还出现了一些减轻公害的涂装机器，如无飞散喷涂机、吸收涂料的涂装机和脱臭机等等。

由于重视公害的消除，因此国外表面处理工厂的面貌一新，有花坛、有喷水池、养鱼池、厂区普遍植树、或铺上草坪。

五、省力化：表面处理工业也是劳动条件十分恶劣的一个工业部门。特别是在预处理部分，工人的劳动强度大。因此目前国外特别注重预处理的自动化。现今已有各种类型的自动抛磨机器和自动清洗机，还有不少自动线。

在电镀和涂装方面也有不少采用自动化生产。日本已有一家无人化电镀厂，工人只在控制室内看管仪表，这家工厂采用三班制生产，每日只要1.5人，相比只采用半自动化生产的电镀厂，在相同的产量下需要24人/日，可见自动化生产大大节约劳力。不仅如此，自动化生产也有利于保证质量，保证安全生产。

据估计到1979年为止，世界上用于喷涂的机器人就有400台，预计1980年还要增加300台。

在自动控制方面，已经有电子计算机控制的表面处理工厂。

六、标准化

在英美、工业仪表主要是出口，英国就是传统工业仪表出口国之一。美国最大的仪表公司，贝克曼仪器公司50%的工业仪表出口国外。工业自动化和仪表化要求使用的仪表日益增多。为了便于更换仪表，便于控制仪表盘和控制室的设计，同时还应满足人类工程学的要求，因此用户特别希望仪表规格标准化。从生产厂家来讲，也希望产品防腐性能检验方法标准化。

最后，我们应当提到，国外表面处理生产中，对于制品检验的方法和设备比较重视。许多现代化的分析技术和设备如电子显微分析技术（包括电子显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射法，等等）都已引进表面处理的研究和检验领域。

第二章 化学及电化学表面加工

化学表面加工是指在特定条件下，不用外电源对材料表面进行处理的一种方法；电化学表面加工是指附加电源，同时在特定条件下对材料表面进行处理的一种方法。它们均在被加工件的表面进行，故通常称为表面处理。表面处理后，材料表面特性和状态发生了令人满意的效果，也使材料寿命发生了惊人的变化。

今天的化学与电化学表面加工涉及的内容非常丰富，现就铝的化学和电 化 学 成 膜；塑料、印制板处理；最常用的金属的化学与电化学镀复工艺以及其它有关镀复方法作概略的介绍。

第一节 装饰性电镀

一、综述：

早期的装饰性电镀，使用最为广泛的主要有复合多层电镀 Cu-Ni-Cr 体系。六十年代初期，美国、日本、西欧、苏联等国家出现了光亮电镀热潮，作为底层和中间层的铜、镍镀层在施镀后，可以免除繁重的机械抛光中间工序，直接采用光亮镀铜氯化铜—光亮镀镍—光亮铬（装饰铬），这一结果给操作机械化、自动化打下基础。当时英国的 Ni-Ni-Cr 装饰体系在欧洲已负盛名。美国一家最大的汽车公司还采用了高防护能力的装饰电镀体系，即在双层镍上采用无疵病的自调快速镀铬，提高了复合多层体系的防护能力。目前国外将金属镍单层改为双层镍、三层镍、镍封闭（复合镍）、微裂纹镍（高应力镍）等镀复工艺。在减流节源方面，多采用镍铁合金代镍。

二、双层镍—微裂纹铬、复合镍—微孔铬等体系防护装饰性电镀。

（一）双层镍—微裂纹铬体系

1. 双层镍：据 Bockwith 认为，双层镍电镀是在二次大战后由美国最先发明，开始是以半光亮镀镍电解液进行的。双层镍是指在半光亮镍上镀全光亮镍，光亮镀镍层的厚度为镍镀层整个厚度（半光亮镍镀层加光亮镀镍镀层）的30%~40%。前者使用的添加物为无硫有机物，镀层镍基本不含硫或含硫甚微。但镀液要求有良好的整平性，主要为了免除机械抛光中间工序，便于投入自动线。后者使用的添加物至少有一种是含硫有机物，致使镀层有一定含硫量（约0.04%）。由于这两类镍层含硫量的差异而显示不同的电位值，通常含硫量较高的光亮镍层相对电位较负，含硫很低的半光亮镍层相对电位较正，在介质作用下，形成腐蚀电池时，光亮镍层作为阳极首先被腐蚀损耗，同时阳极的腐蚀沿亮镍横向发展，因此大大提高了该体系的防护能力，保护和延缓了基体金属铁（或钢）的腐蚀破坏。

如果是三层镍—铬防护装饰体系，经 Corrdkote 试验或 CASS 试验可以发现明显的腐蚀倾向，这种腐蚀仅发生在活性层、即高硫镍层（一般含硫量约0.2~0.4%，其含硫量为亮镍含硫量的十倍左右）。

半亮镍和亮镍的获得：国外专利文献很多，通常仍在 Watts 电 解 液 基 础 上，依靠添加各种有机物增光剂和整平剂来实现。

2. 微裂纹铬：有双层微裂纹铬和单层微裂纹铬。

1) 双层微裂纹铬：在一段时期内曾习惯于把微裂纹铬镀层施于已镀底层铬的基体上，出现所谓“双层法”。第一层铬要求有良好的覆盖能力，它是无裂纹的具有内应力的铬镀层；第二层铬要求有微裂纹，裂纹密度应保持每厘米数百条，最高的裂纹密度，据报导可达每厘米1500条或更高。即每厘米直线中镀层裂纹数的幅度约150~1500条范围内变化，认为最佳值是250~800条。

目前，已掌握了从氟化物和硫酸盐的电解液中获得微裂纹铬电镀的工艺规范，见表5-2-1。

表 5-2-1

成 分 (克/升)	美国专利3,157,785		英国专利948,737	
	第一层	第二层	第一层	第二层
CrO ₃	300	195	380	200
H ₂ SO ₄	3			
K ₂ Cr ₂ O ₇		36.5		
SrCrO ₄		4.5		
K ₂ SiF ₆		10.5		
SrSO ₄		6.0		
SiF ₆ ⁻²			1.6	2.3
SO ₄ ⁻²			1.9	1.2
温度 (°C)	49	49	49	49
时间 (分)	5~8			
电流密度 (A/dm ²)	15			
厚 度	70.38			

氟化物含量高,不允许存在的氧化杂质含量升高,还会使硫酸盐含量出现一个临界范围,要保持这个范围是很难做到的;氟化物含量低,又不能得到良好的镀层,如在镀层表面出现不同的彩色带。除此,使用过程中,镀液的维护也是有困难的,镀液成分会由于氧化杂质的增高而变化,存在需要不断调整等等的缺点。因此国外已开发出单层微裂纹铬。

2) 单层微裂纹铬:根据惯用的技术把铬层镀在光亮镍层上,较多文献报导了把微裂纹铬层镀复在高应力的镍、钴、镍-钴、镍-铁、铁-钴的钢铁基体上。

从促进铬层微裂纹的形成来看,早期有效的添加物是硒的化合物,但加硒添加物的这类镀液会使镀层出现不良的蓝色(蓝雾)。有专利指出,加硼酸或硼酸盐可以消除这种影响。同时认为硼酸根离子(BO₄⁻³)与硒离子结合会产生色泽均匀、良好的阴极电流效率、良好的均镀能力和深镀能力、良好的光泽性以及允许较宽的氟化物和硫酸盐含量范围等优点。加硒添加物的镀液另一不足之处是在整个电流密度范围都导致深镀能力降低,为此必须降低硒含量,这样又不利于微裂纹形成。因此除加硒外,还要加一些其它添加物,成为混合型镀液,见表5-2-2。

表5-2-2 含 硒 微 裂 纹 铬 配 方 及 操 作 条 件

成 分 (克/升)	美国专利3,713,999	英国专利1,456,355
CrO ₃	225	300
H ₂ SO ₄	1.7	2.4
K ₂ SiF ₆	1.5	7.0
H ₃ BO ₃	20	25
SeO ₂	0.007	
H ₂ SO ₄		0.014
温度 (°C)	46	48
电流密度 (A/dm ²)	16~22	12~15
时间 (分)		3
裂纹密度 (条/厘米)	300~1000	1000~2000

进入七十年代后,国外开发利用有机添加物为作形成裂纹的添加剂,但仍然是上面指出的混合型镀液(加氟化物硫酸盐)的基础上来施镀的。有专利指出:如美国专利3,795,593使用2-氯-5(或4)-硝基苯甲酸+SeO₂。

美专利3943040使用乙醇二磺酸、乙醛二磺酸。

英专利1464531使用硫酸及氯化吡啶盐等。

不少篇幅还报导了微纹裂铬层是在指定含有某些特定成分的镀液里沉积中间层(如镍、镍铁镍-钴等微纹裂镀层)的基础上来实现的。

如英国专利1411312推荐了一种用基本成分的电解液获得中间层(镍、镍-铁等)的方法。在此电解液中添加含有总量为0.01~8克/升时一种或几种形成裂纹的添加剂,电解液中还至少有一种芳香族和或者脂肪族羧酸(或其盐),镍盐除以氯化物形成存在外,还可以部分或全部以氨基磺酸盐、硫酸盐、氟化物、氟硼酸盐、柠檬酸盐和醋酸盐形成存在。

适合的配方及操作条件:如

NiCl ₂ · 6H ₂ O	220克/升
CH ₃ COONH ₄	80克/升
pH	3~4
电流密度(DK)	5~15A/dm ²
温度	40~50°C
时间	1~3分钟

加入形成裂纹添加剂的下列一种或几种:

异烟酸肝
吡啶-3-甲醇
4-吡啶基丙烯酸
吡啶-3-醛肟
吡啶-4-醛
左旋-烟碱等

(二)复合镍:又称为镍封,这种工艺首先由J.M.Odekerken开发,金属与导电的固体微粒在电解液中进行共沉积而得的镀层,被称为复合镀层。复合镍是复合镀层中应用在装饰电镀领域里最为突出的一种,在这个领域里复合镀层的应用不仅仅是作为装饰复合多层里的装饰镀层,而且更有意义的是使表面铬层产生多孔性,形成微孔铬层。其结果使这类镀层的抗蚀性能大大提高。

在亮镍-铬防护装饰体系中,当上面铬镀层存在裂纹或孔隙时,下面镍层就会部分暴露出来。如果是真正的无裂纹铬层,暴露面积可以是0%,这只是理想值,一般是不易实现的。作为装饰性复合多层体系,防护能力主要决定在铬层表面是否能形成均匀分布的腐蚀电池,如果用另一种说法,就是决定于暴露面积的大小。为提高该类体系的防护能力,人们试图尽量扩大暴露面积。为此目的,被开展的微裂纹铬,认为暴露面积可达15~20%,而在复合镍上沉积的铬层,据英国专利3,298,802指出:暴露面积可达50%以上。在复合镍层上套铬时,由于微粒的不导电性,微粒上无铬沉积,故使所得到的铬层出现大量微孔,可以想见,这也许就是该体系的提高抗蚀性的本质。

复合镍镀层的获得可以在光亮镀镍液中加入悬浮的不溶性非导电微粒,也可以分步进

行，先镀亮镍而后在专门槽中镀复合镍，其镀层厚度在 $0.1\sim 1\mu$ 之间，表面微孔密度一般约 $15000\sim 25000$ 个/厘米²，也有不应少于5万 $\sim$ 6万个/厘米²。

固体微粒直径一般在 $0.01\sim 0.5\mu$ 范围，表层铬一般不超过 0.25μ ，若超过 0.3μ 其体系抗蚀性下降。搅拌的方式方法对复合镍层质量有密切的影响，因此必须特别予以重视。它可以分为空气搅拌、机械搅拌和镀液大循环等。配方及操作条件见表5-2-3。

表5-2-3 复 合 镍 液 配 方

成 分	含 量	其 I (克/升)	其 II (克/升)
硫酸镍		2500	270
氯化镍		30	45
硫酸钴		—	3
硼 酸		40	40
糖 精		2	—
丁炔二醇		0.15	—
十二烷基硫酸钠		0.3	—
甲 酸		—	20
福尔马林40%		—	4毫升/升
二氧化硅		100	—
碳化硅			140
温 度 (°C)		60°	60°
电流密度 (DK)		5A/dm ²	5 A/dm ²
时 间		1 分	30秒

三、电镀装饰性镍—铁合金：

这一工艺自开发到投入生产进展非常迅速，第一只投入生产的镍铁合金镀槽创建于1971年11月，到第二年八月总体积已达几十万立升，自1974年以来 M&T 公司已经建立了或转化成700万立升以上的镍铁合金电镀液。

多年来，电镀亮镍工艺的进展缓慢，无重大改革，自从镍-铁合金工艺问世以来，这种停滞不前的状况才起了变化。采用这种工艺后，成本可以大大降低，每升镍-铁镀液约为同量镍液价格的一半，又节约了电镀原材料15 $\sim$ 20%，同时能达到近代光亮镍的质量要求，还显示出其它有利于生产的特点。

a) 镀液中悬挂铁阳极，一般用方形铁，其中C，Si，Mg 要控制在0.15%以下。

b) 镀层质量的整平性、光亮性超过或与镍相同，而色泽比亮镍白，介于镍、铬之间。

c) 镀铬能力良好，电镀时允许电流中断。

d) 韧性比纯镍镀层优越，且镀层无孔隙。

e) 转化成镍铁镀液的手续简单，不要停止生产来进行调整。

f) 复盖能力良好。

g) 镀液含镍低，带出损失少。

镍-铁合金镀液有两种不同的类型：一种是镀液中镍盐的浓度同一般镀镍溶液相似，采用一种化学还原性稳定剂，使溶液中的铁大部分处于二价状态；另一种是镀液中镍盐浓度只有上

述浓度之半。采用一种特定的铬合剂来束缚三价铁，溶液中大部分的铁借助电解作用来保持两价状态。后一种溶液较有成效，从而得到了广泛的推广应用，但不管用那种工艺来进行电镀，所得合金镀层的质量是非常近似的。

工艺方面：据称任何可溶性镍盐或铁盐，只要对镀液无危害作用，都可用来提供镍离子或铁离子，铁采用无机的亚铁盐较为合适，如硫酸亚铁和氯化亚铁等。

一般镀液只能镀出含铁量20~30%的镍铁合金。据报导，有一种镀液成分含镍离子、铁离子。非还原性的可溶性的铬合物（剂），以及选自单糖和双糖的还原性糖。在这种镀液中羟基羧酸铬合剂和还原性糖的联合作用，就可以产生含铁量高达50%的光亮平整的镍铁合金镀层。一般还原性糖浓度最好1~50克/升，铬合剂浓度最好2~100克/升。

四、铜—镍—铬体系中光亮酸性镀铜：

作为钢铁底材，甚至可以取消铜镀层打底而直接采用Ni-Cr体系作防护—装饰层，而对于铁铸件、锌压铸件及塑料等基材，一般需要以铜镀层作底层，同时要求铜镀层平、滑、均匀、结晶细微、无孔隙、有适当的韧性。作为复合多层体系中光亮铜通常采用硫酸铜镀液，因其成分简单，成本低廉，毒性易解除，不需要处理有毒的氰化物。在其基础上添加少量某些有机物就可以获得全光亮铜层，施镀中，根据电解的安培小时来计算所需光亮剂和整平剂的添加量。

在专利报导中，早期主要单独使用某些有机添加物，如酪素、动物胶、糖类、硫脲及其衍生物。后期使用的有机物如硫代烷基磺酸、磺酸盐、羧酸盐、硒化合物、聚乙烯醇、乙二醇、杂环化合物等。近期发展到使用有机物的共聚物、缩聚作用物或它们的加成物等。添加物中分别为增光剂、整平剂或两作用兼顾的合用剂，使用时可以是一种或几种有机添加物的配合作用。

日专利昭51-18894声称：在亮铜液中加入聚乙烯亚胺的苄基氯和类似的有机卤化物的反应产物（0.1~1000克），同时加有聚醚化合物（0.01~5克）与有机硫化物（0.0005~1.0克），可以不致引起镀液过早老化，阳极溶解均匀，有很宽的电流密度和温度范围。

美专利3956120等报导、除含有-6-Alk-SO₃M基用的磺熏硫化物外，还分别加入各种配代基如芳基、芳烷基或环烷基的可溶性胺，或加入芳基季胺化N-杂环芳香的、N-杂脂肪的环化合物或盐，作为增光剂，但只用一种。同时最好加入整平剂，如碱性吩噻偶氮染料。典型的整平剂开链的硫脲、N-乙硫脲、1,3-双硫脲、N-苯硫脲等曾在72年发表在美专利No 3,682,788上，杂环类有2-噻唑烷硫、乙烯硫脲、2-巯基嘧啶、2-巯基吡啶、2-巯基喹啉等。配方见表5-2-4。

五、三价铬镀铬：

Sargent，镀铬液开始于本世纪二十年代，使用迄今改进很少，可以说带着严重和明显的缺点幸存下来。六十年代中由于需要简化镀铬工艺和提高镀层性能，曾对三价铬电镀发生过浓厚兴趣。七十年代以来，世界范围的公害问题引起了人们的重视，尤其高价铬对人体的危害已是众所周知的，必须采用二氧化硫把六价铬还原成三价铬才能排放，因此出现了取代高价铬的低价铬镀铬液。但所提出的三价铬电镀体系存在着深镀能力或均镀能力不好。镀液不稳定，或废液达到排放标准太困难，价格太高，色彩不够理想等缺点。

最近的发展出现了所谓第二代三价铬镀液，认为是一种实质性改进。镀液不含有机溶剂，使用两种工业上熟悉的铬合剂的物质，即羧酸与次磷酸盐，它们在电镀中保持金属含量，